

no equivalents



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 17 178 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁸:
C 07 C 47/02
C 07 C 47/21
C 07 C 45/49
C 07 C 45/45
// C 07 C 211/07,
211/27,53/126,53/08,
B 01 J 31/24,31/20

②1 Aktenzeichen: 196 17 178.4
②2 Anmeldetag: 29. 4. 96
④3 Offenlegungstag: 7. 11. 96

DE 196 17 178 A 1

③0 Innere Priorität: ③2 ③3 ③1
04.05.95 DE 195162811

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 87063 Ludwigshafen, DE

⑦4 Vertreter:
Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Frohwitter,
Geissler & Partner Patent- und Rechtsanwälte, 81679
München

⑦2 Erfinder:
Paciello, Rocco, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE;
Merger, Franz, Dr., 67227 Frankenthal, DE; Röper,
Michael, Prof. Dr., 67157 Wachenheim, DE; Kneuper,
Heinz-Josef, Dr., 68163 Mannheim, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von höheren Aldehyden

⑤7 Aldehyde mit höherer Anzahl an C-Atomen und hoher Selektion werden dadurch hergestellt, daß Olefine, insbesondere aus Raffinationsprodukten der Petrochemie, über einen Hydroformylierungsprozeß mit Aldolkondensation unter Einsatz eines Katalysatorgemisches von Rhodiumcarbo-nylphosphinen und Mannich-Katalysator umgesetzt werden.

DE 196 17 178 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Herstellung höherer Aldehyde. Insbesondere betrifft die Erfindung diese Herstellung durch Hydroformylierung von Olefinen und eine Aldolkondensation.

Als separat durchgeführte Prozesse sind der Hydroformylierungsprozeß und die Aldolkondensation in der Lehrbuchliteratur dargestellt, z. B. Bayer/Walter "Lehrbuch der organischen Chemie", S. Hirzel Verlag Stuttgart, 1988, 21. Aufl., S. 201, 206, 209. Auf S. 206 werden als bewährte Katalysatoren für die Hydroformylierung die Metalle Kobalt und Rhodium einschließlich ihrer Verbindungen erwähnt. Die Aldolkondensation wird durch Einwirkung von Säuren und Basen katalysiert (H. Krauch/W. Kunz "Reaktionen der organischen Chemie", Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 3. Aufl., 1966, S. 18).

In der Patentliteratur werden als vorteilhafte Katalysatoren für die Aldolkondensation von Aldehyden Mannich-Katalysatoren beschrieben (EP-A-0 058 927, EP-A-0 092 097), bestehend aus sekundären Aminen und Carbonsäuren. Zweistufige separate Verfahren werden in EP-A-0 366 089 und US 4,748,261 beschrieben.

EP-A-0 366 089 offenbart ein dreistufiges Verfahren zur Herstellung eines Alkohols mit 10 Kohlenstoffatomen, bei dem ein C₄-Olefin einer Hydroformylierung, Aldolkondensation und Hydrierung ausgesetzt wird. Eine Fraktion mit 4 C-Atomen, erhalten in einer großen Menge durch thermisches Cracken oder katalytisches Cracken von Kohlenwasserstoffölen, wird hydroformyliert, wobei Valeraldehyde (Pentanal) erhalten werden. Die auf diese Weise erhaltenen Valeraldehyde werden einer Aldolkondensation unter Erhalt von Decenalen ausgesetzt und die auf diese Weise erhaltenen Decenale werden hydriert. Die Bedingungen für die Hydroformylierung sind nicht besonders kritisch, aber es kann jedes konventionelle Rhodiumverfahren und Kobaltverfahren verwendet werden (Seite 3, Zeile 56).

Die Aldolkondensation wird unter Verwendung einer wäßrigen alkalischen Lösung wie beispielsweise NaOH, KOH oder dergleichen als Katalysator durchgeführt, aber es können auch Amine verwendet werden (Seite 5, Zeile 32). Die Decenalmischung wird anschließend einer Hydrierung ausgesetzt.

Ein einstufiges Verfahren zur Herstellung höherer Aldehyde aus Olefinen über Hydroformylierung mit Aldolkondensation ist in der PCT-Anmeldung WO 80/01691 beschrieben. Dort ist ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden aus α -Olefinen unter Verwendung rhodiumhaltiger Katalysatoren offenbart. Höhere Aldehyde können in einer Einstufenreaktion hergestellt werden, bei der mindestens ein α -Olefin mit n Kohlenstoffatomen, wobei n die ganze Zahl 2 oder größer ist, in der flüssigen Phase mit einer Mischung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Anwesenheit eines rhodiumhaltigen Komplexkatalysators, freien Liganden und Lewisbase unter Bildung eines Aldehyds mit $2n + 2$ Kohlenstoffatomen umgesetzt wird.

In der WO 80/01691 ist beschrieben, daß sich als rhodiumhaltige Katalysatoren solche auf Triphenylphosphinbasis eignen. Als α -Olefine eignen sich solche mit 2 bis 12 C-Atomen. Geeignete Basen umfassen beispielsweise anorganische Basen wie KOH, und Lewisbasen, z. B. organische Basen wie Triethanolamin.

Konkret wird ein Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanal auf der Basis von 1-Buten in Gegenwart von Rh/PPPh₂(CH₂CH₂SiMe₃)/KOH in Ethylendiglykol als Lösungsmittel beschrieben. Ergebnisse des kontinuierlichen Verfahrens (140°C, 20 bar, 95% Umsatz, > 90% n-Anteil) werden in einem 100 l-Autoklav erzielt. Nachteile sind eine Phasentrennung im Reaktorausstrag und ein aufwendiger Entwässerungsvorgang für die Lösungsmittelphase.

DE-OS 21 25 382 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von 2-Ethylhexanal auf der Basis von Propylen in Gegenwart von Rh/Triphenylphosphin/KOH in Ethylendiglykol als Lösungsmittel. Dieses Katalysatorsystem hat die gleichen Nachteile wie bereits oben beschrieben.

In der Literatur ist weiterhin beschrieben, daß Carbonsäuren die Rhodium-Niederdruck-Hydroformylierung verlangsamen (B. Cornils "New Synthesis with Carbon Monoxide", J. Falbe, Red., Springer-Verlag, 1980). Auch im Journal of Molecular Catalysis 80 (1993), S. 189, wird der Effekt von Carbonsäuren auf die Ausbeute und Selektivität der Hydroformylierung von 1-Hexen, katalysiert durch [Rh(acac)(CO)(PPh₃)], untersucht, wobei als Ergebnis die Reaktionsrate und die 1-Hexenumwandlung herabgesetzt worden ist.

In B. Cornils "New Synthesis with Carbon Monoxide" wird auch eine einstufige Synthese (Oxidierung, Aldolisierung und Hydrierung) von Propylen zu 2-Ethylhexanol in Gegenwart von einem Co/PR₃-Katalysator beschrieben. Ein Nachteil ist, daß nun Alkohole hergestellt werden können.

Aufgabe der Erfindung ist es, den Prozeß der Herstellung höherer Aldehyde aus Olefinen zu verbessern, daß die Nachteile des Standes der Technik zumindest teilweise vermieden werden, insbesondere dadurch, daß der Anteil an höherwertigen Aldehyden im Reaktionsprodukt wesentlich erhöht wird und daß die Reaktionen bei relativ niedrigen Temperaturen ablaufen.

Eine spezielle Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von höheren Aldehyden zu suchen, das als Ausgangsmaterial Gemische, wie sie in der petrochemischen Industrie anfallen, im wesentlichen direkt einsetzt.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren gelöst, wie es in den Ansprüchen definiert ist. Damit betrifft die Erfindung insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden aus Olefinen über einen Hydroformylierungsprozeß und eine Aldolkondensation, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Olefine mit Hilfe eines Hydroformylierungskatalysators auf Rhodium- oder Kobaltbasis unter gleichzeitigem Einsatz eines Mannich-Katalysators, bestehend aus sekundären Aminen und Carbonsäuren, unter Bildung von Aldehyden umsetzt.

Dabei ist es vorteilhaft, daß ein Mannich-Katalysator eingesetzt wird, der durch eines oder mehrere der folgenden Merkmale gekennzeichnet ist:

a) als basischer Bestandteil wird ein sekundäres Amin der allgemeinen Formel HNR¹R² verwendet, wobei

R¹ und R² gleich oder unterschiedlich sind und jeweils einen Alkylrest mit 1 bis 20, vorteilhaft 1 bis 12,

bevorzugt 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, die noch durch Ether-, Hydroxy-, sekundäre, tertiäre Aminogruppen, insbesondere durch eine bis zwei dieser Gruppen, substituiert sein können, einen Aralkylrest mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylrest mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen

bedeuten,
und wobei

R^1 und R^2 auch mit dem benachbarten Stickstoff Glieder eines heterocyclischen, vorteilhaft 5- bis 7-gliedrigen Ringes, der noch ein weiteres Stickstoffatom und/oder ein Sauerstoffatom enthalten und durch Hydroxyalkyl- oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, speziell die Verbindungen

Di-n-Decylamin,

Piperidin,

Di-2-Ethylhexylamin,

Dibenzylamin,

und insbesondere $RNHCH_2CH_2OH$,

wobei R dieselbe Bedeutung wie R^1 und R^2 haben kann und bevorzugt $HO-CH_2-CH_2-$ ist;

b) als saurer Bestandteil werden aliphatische Mono-, Di- und Polycarbonsäuren der allgemeinen Formel $R'CO_2H$ verwendet, wobei R' einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und ggf. 1 bis 5 weiteren Säuregruppen bedeutet, darunter speziell die Verbindungen

Essigsäure,

Tridecansäure;

c) der Mannich-Katalysator wird zwischen 0,5 Gew.-% bis zu einer Konzentration, die als hochsiedendes Lösungsmittel ausreicht, verwendet.

Als Hydroformylierungskatalysator werden Rhodiumcarbonylphosphinkomplexe eingesetzt, die durch eines oder mehrere der folgenden Merkmale gekennzeichnet sind:

a) es werden einzeln oder im Gemisch Monophosphin- oder Chelatphosphinliganden ($PR^1R^2R^3$) eingesetzt, wobei R^1 , R^2 und R^3 gleich oder unterschiedlich sind und aus aliphatischen Resten, bevorzugt mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder aromatischen Resten bestehen, insbesondere

PPh_3 (Triphenylphosphin)

$PPh_2(Hex)$ (Diphenylhexylphosphin)

$P(Oct)_3$ (Trioctylphosphin)

BISBI (6,6'-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2'-biphenyl);

b) es wird ein molares Verhältnis Phosphin (gerechnet als Äquivalent Phosphor) zu Rhodium von 1 : 1 bis 1000:1 verwendet, bevorzugt

20 : 1 bis 200 : 1 für Monophosphinliganden

2 : 1 bis 6 : 1 für Chelatphosphinliganden;

c) es wird ein Rhodiumcarbonylkomplex eingesetzt, oder es wird eine Rhodiumverbindung, vorzugsweise eine halogenfreie, lösliche Rhodiumverbindung eingesetzt, die dann in situ einen Carbonylkomplex bildet.

Weiterhin wird ein Lösungsmittel eingesetzt, das einem oder mehreren der folgenden Punkte entspricht:

a) es ist inert;

b) es ist ein Alkohol mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2-Methylbutanol;

c) es werden als Lösungsmittel die Aldehyde verwendet, die durch die Umsetzung des jeweiligen Olefins entstehen;

d) es werden die synthesespezifischen Hochsieder verwendet, die durch Folgereaktionen des jeweiligen Aldehyds im Prozeß entstehen.

Die Umsetzung der Olefine zu Aldehyden läuft beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt bei Temperaturen von 30 bis 150° C und Drücken von 0,01 bis 100 bar ab.

Als Ausgangsstoffe werden bevorzugt α -Olefine mit 3 bis 20 C-Atomen, insbesondere Propylen, Butene oder Pentene, eingesetzt.

Eine äußerst günstige Variante in der Technik ist es, als Ausgangsstoff Raffinat II der Petrochemie einzusetzen, womit C_{10} -Aldehyde hergestellt werden. Raffinat II ist dabei ein Raffinationsprodukt, bestehend aus C_4 -Kohlenwasserstoffen mit folgenden Bestandteilen in Gewichtsanteilen:

Isobutan 5 bis 15 Gew.-%

n-Butan 15 bis 30 Gew.-%

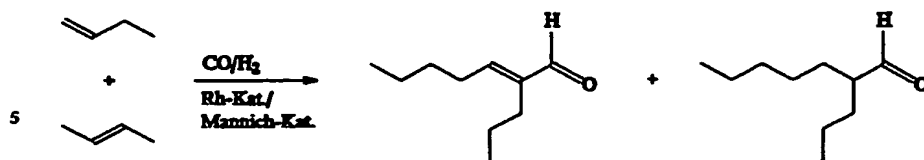
Isobuten 0,1 bis 5 Gew.-%

1-Buten 20 bis 55 Gew.-%

trans-2-Buten 15 bis 30 Gew.-%

cis-2-Buten 10 bis 20 Gew.-%

Verwendet man als Ausgangsstoff Raffinat II, dann entstehen entsprechend folgender Reaktionsskizze



aus C₄-Olefinen 2-Propylheptanale und 2-Propylheptenale, die zu 2-Propylheptanol hydriert werden. 2-Propylheptanol ist ein bevorzugt einsetzbarer Weichmacheralkohol.

Ein Vorteil der Erfindung besteht darin, daß man in einem einstufigen Verfahren gute Ausbeuten und Selektivität zu höheren Aldehyden erzielen kann, wenn man als wirksames Katalysatorgemisch Rhodiumcarbonylphosphinkomplexe mit Mannich-Katalysatoren aus einem Gemisch von sekundären Aminen und Carbonsäuren einsetzt. Dieser Vorteil ist besonders bei großtechnischer Anwendung von Bedeutung. Damit wird überraschenderweise die oben genannte Literaturmeinung, daß Säuren (saurer Bestandteil des Mannich-Katalysators) die Katalysatorwirkung des Rhodiumcarbonylphosphinkomplexes wesentlich hemmen, bezüglich der Wirkung des erfindungsgemäßen Katalysatorgemisches widerlegt.

Mit dieser Erfindung wird nicht nur ein Verfahren zur Herstellung höherer Aldehyde verbessert, sondern auch ein neuer Verwendungszweck für Mannich-Katalysatoren und ein neues Katalysatorgemisch für den Herstellungsprozeß höherer Aldehyde aus Olefinen offenbart.

Die erfindungsgemäß hergestellten höheren Aldehyde werden in einer anschließenden Hydrierung zu höheren Alkoholen umgesetzt, die zur Weiterverarbeitung für Weichmacher Verwendung finden.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele, beschrieben, die weitere bevorzugte Merkmale der Erfindung erläutern.

Beispiele

Diskontinuierliche Versuche

Alle diskontinuierlichen Versuche wurden wie folgt durchgeführt:

Rh(Co)₂(acac), Phosphinligand, Aldolkatalysator und Lösungsmittel wurden in einem 0,34 L-Autoklav (Material HC, Typ Miniplant) vorgelegt und Raffinat II in den geschlossenen Autoklav hineingepreßt.

Raffinat II-Zusammensetzung (Gew.-%):

Isobutan 8,78%

n-Butan 26,5%

Isobuten 0,91%

1-Buten 26,1%

trans-2-Buten 22,5%

cis-2-Buten 15,0%

Die Flüssigkeit wurde mit einem Magnetrührer kräftig gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in 1,5 h auf Reaktionstemperatur aufgeheizt. Mittels CO/H₂ (1 : 1) wurde der gewünschte Druck eingestellt. Während der Reaktion wurde der Druck im Reaktor durch Nachpressen über einen Druckregler auf dem Druckniveau gehalten. Nach der Reaktionszeit wurde das Autoklav abgekühlt, entspannt und entleert. Eine Analyse des Reaktionsgemisches wurde mittels Gaschromatographie (GC) — mit zwei internen Standards und Korrekturfaktoren für C₃— und C₁₀-Verbindungen — durchgeführt.

Beispiel 1

60,6 g (774 mmol Butene) Raffinat II, 0,0666 g Rh(CO)₂(acac) (0,258 mmol), 32,5 g PPh₃ (124 mmol), 3 g Di-n-decylamin (4,4% im Ansatz), 3 g Tridecansäure (4,4% im Ansatz) und 50 ml 2-Ethylhexanolester (Texanol®) wurden einer Hydroformylierung bei 105°C und 25 bar für 2,5 h unterworfen. Die Aldehydausbeute lag bei 31,1%. Die Selektivität zu C₃-Produkten lag bei 45,8% und zu C₁₀-Produkten bei 54,1%. Das Verhältnis C₃/C₁₀-Aldehyd lag bei 0,8. Der n-Anteil lag bei 81,7%. (n-Anteil = (n-C₃ + 0,5*(C₁₀ aus n-C₃ + iso-C₃) + 2*(C₁₀ aus n-C₃))/Gesamtaldehyde).

Vergleichsbeispiel 2

Der Ansatz wurde wie in Beispiel 1 aber ohne Mannich-Katalysator durchgeführt. Die Aldehydausbeute lag bei 40,8%. Die Selektivität zu C₃-Produkten lag bei 100%. Der n-Anteil lag bei 82,4% (n-Anteil = n-C₃/Gesamtaldehyde). Ohne Mannich-Katalysator findet keine Aldolkondensation statt (C₁₀-Aldehyd = 0).

Vergleichsbeispiel 3

Der Ansatz wurde wie im Beispiel 1 durchgeführt, das Ligand/Rhodium-Verhältnis (L/Rh) betrug jedoch 100 : 1 (mol/mol). Die Aldehydausbeute lag bei 35,6%. Die Selektivität zu C₃-Produkten lag bei 46,8% und zu C₁₀-Produkten bei 53,2%. Das Verhältnis C₃/C₁₀-Aldehyd lag bei 0,9. Der n-Anteil lag bei 72,4%. Der n-Anteil kann durch das L/Rh-Verhältnis gesteuert werden. Die Aldolkondensation bleibt jedoch effizient.

DE 196 17 178 A1

Beispiele 4—8

Im folgenden wird anhand einiger Beispiele der Anwendungsbereich des erfindungsgemäßen Verfahrens illustriert. Diese Beispiele sind jedoch keineswegs als Einschränkung aufzufassen, da gute Ergebnisse auch außerhalb des beschriebenen Bereichs erhalten werden.

Beispiele 4—5

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei abweichend $\text{PPh}_2(\text{Hex})$ ($\text{L/Rh} = 150$) bei 45 bar und 120°C für 10 h in 2-Methylbutanol als Lösungsmittel in Gegenwart von 1,5% Bis(2-Ethylhexyl)amin eingesetzt wurden.

Bsp.	Essigsäure	Ausbeute %	C_5 -Selekt. %	C_{10} -Selekt. %	C_5/C_{10}	n-Anteil %
4	-	63	83	11	7,4	30
5	+ 1,5%	53	63	37	1,7	37

Man sieht, daß eine Carbonsäure für eine effiziente Aldolkondensation vorteilhaft ist.

Beispiele 6—8

Beispiel 4 wurde wiederholt, wobei abweichend 1,5% Piperidin/1,5% Essigsäure als Mannich-Katalysator eingesetzt wurden. Der Einfluß der Temperatur kann den Beispielen 6—8 entnommen werden.

Bsp.	Temperatur $^\circ\text{C}$	Ausbeute %	C_5 -Selekt. %	C_{10} -Selekt. %	C_5/C_{10}	n-Anteil %
6	120	62	52	48	1,1	47
7	100	46	35	65	0,5	63
8	80	27	30	70	0,4	74

Man erkennt, daß bei tieferen Temperaturen höhere n-Anteile erreicht werden können. Mit zunehmendem n-Anteil wird die Aldolkondensation effizienter. Man sieht, daß Mannich-Katalysatoren bei sehr milden Bedingungen einsetzbar sind.

Kontinuierlicher Versuch

Beispiel 9

Ein kontinuierlicher Versuch wurde in einem 2,5-l-Hubrührautoklaven mit Innenkühlung durchgeführt. Nach Abtrennung des Reaktionsproduktes über einen Sambah wurde der katalysatorhaltige Sumpf in den Reaktor zurückgeführt. Die Rhodiumkonzentration im Reaktor lag um 100 ppm. Das Ligand/Rhodium-Verhältnis betrug 120 : 1 (mol/mol). Die unter den Reaktionsbedingungen entstandenen Hochsieder wurden als Lösungsmittel verwendet. CO/H_2 (Verhältnis 1 : 1) wurde eingesetzt. Der Druck (20 bar) und die Temperatur (105°C) wurden konstant gehalten.

Raffinat II-Zusammensetzung (Gew.-%):

Isobutan 8,78%
n-Butan 26,5%
Isobuten 0,91%
1-Buten 26,1%
trans-2-Buten 22,5%
cis-2-Buten 15,0%

a) Die Belastung betrug 195 g/h Raffinat II. Nach Anfahren der Anlage erhielt man 70 g/h Flüssigkeitsaustrag. Der Austrag enthielt 90% C_5 -Aldehyde mit einem n-Anteil von 86%.

b) Nach Einfahren der Anlage wurde ein Mannich-Katalysator zugegeben. Tridecansäure (2 Gew.-% bezogen auf die Gesamtlösung in der Anlage) und eine äquimolare Menge n-Benzyl-2-phenylethylamin wurden eingesetzt. Bei gleichbleibender Belastung erhielt man 42 g/h Flüssigkeitsaustrag. Der Austrag enthielt 80%

$C_3 + C_{10}$ -Aldehyde mit einem n-Anteil von 90% und einem C_3/C_{10} -Verhältnis von 1,3.

Die Einsatzbedingungen und die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle dargestellt.

Exp. Nr.	Hydroformylierungskatalysator		Mannich-Katalysator		Temp. [C°]	Aldehyd- Ausbeute [%]	C ₃ - Selektivität [%]	C ₃ /C ₁₀ - Verhältnis	n-Aldehyd
	Rh-Komponente	L (= Phosphin)-Komp.	Base	Säure					
Diskontinuierliche Versuche									
1	Rh(CO) ₂ (acac)	PPh ₃	Dio-o-decylamin	Tridecansäure	105	31,1	45,8	0,8	81,7
2	Rh(CO) ₂ (acac)	PPh ₃			105	40,8	100		82,4
3	Rh(CO) ₂ (acac)	PPh ₃	Dio-o-decylamin	Tridecansäure	105	35,6	46,8	0,9	73,4
	L/Rh = 100 : 1 (mol/mol)								
4	Rh(CO) ₂ (acac)	PPh ₃ (Hex)	Bis(2-Ethylhexyl)amin		120	63	83	7,4	30
	L/Rh = 150 : 1 (mol/mol)								
5	Rh(CO) ₂ (acac)	PPh ₃ (Hex)	Bis(2-Ethylhexyl)amin	Elaginsäure	120	53	63	1,7	37
	L/Rh = 150 : 1 (mol/mol)								
6	Rh(CO) ₂ (acac)	PPh ₃ (Hex)	Piperidin	Elaginsäure	120	62	52	1,1	47
	L/Rh = 150 : 1 (mol/mol)								
7	Rh(CO) ₂ (acac)	PPh ₃ (Hex)	Piperidin	Elaginsäure	100	46	35	0,5	63
	L/Rh = 150 : 1 (mol/mol)								
8	Rh(CO) ₂ (acac)	PPh ₃ (Hex)	Piperidin	Elaginsäure	80	27	30	0,4	74
	L/Rh = 150 : 1 (mol/mol)								
Kontinuierlicher Versuch									
9a	Rh ₂ (OAc) ₄	PPh ₃			105	33	100	0	86
	L/Rh = 120 : 1								
9b	Rh ₂ (OAc) ₄	PPh ₃	2-Phenyläthylamin	Tridecansäure	105	17	56,5	1,3	90
	L/Rh = 120 : 1								

Ausgangsstoffe: Raffinat II; acac = Acetylacetonat; OAc = Acetat; Ph = Phenyl; Hex = Hexyl

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden aus Olefinen über einen Hydroformylierungsprozeß und eine Aldolkondensation, dadurch gekennzeichnet, daß man die Olefine mit Hilfe eines Hydroformylierungskatalysators auf Rhodium- oder Kobaltbasis unter gleichzeitigem Einsatz eines Mannich-Katalysators, bestehend aus sekundären Aminen und Carbonsäuren, unter Bildung von Aldehyden umsetzt. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mannich-Katalysator eingesetzt wird, der durch eines oder mehrere der folgenden Merkmale gekennzeichnet ist:
 - a) als basischer Bestandteil wird ein sekundäres Amin der allgemeinen Formel HNR^1R^2 verwendet, wobei
 - R^1 und R^2 gleich oder unterschiedlich sind und jeweils einen Alkylrest mit 1 bis 20, vorteilhaft 1 bis 12, bevorzugt 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, die noch durch Ether-, Hydroxy-, sekundäre, tertiäre Aminogruppen, insbesondere durch eine bis zwei dieser Gruppen, substituiert sein können, einen Aralkylrest mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylrest mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeuten, 10
 - und wobei R^1 und R^2 auch mit dem benachbarten Stickstoff Glieder eines heterocyclischen, vorteilhaft 5- bis 7-gliedrigen Ringes, der noch ein weiteres Stickstoffatom und/oder ein Sauerstoffatom enthalten und durch Hydroxyalkyl- oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, speziell die Verbindungen 20
 - Di-n-Decylamin,
 - Piperidin,
 - Di-2-Ethylhexylamin,
 - Dibenzylamin, 25
 - und insbesondere $\text{RNHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, wobei R dieselbe Bedeutung wie R^1 und R^2 haben kann und bevorzugt $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ist;
 - b) als saurer Bestandteil werden aliphatische Mono-, Di- und Poly-Carbonsäuren der allgemeinen Formel $\text{R}'\text{CO}_2\text{H}$ verwendet, wobei R' einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und ggf. 1 bis 5 weiteren Säuregruppen bedeutet, darunter speziell die Verbindungen 30
 - Essigsäure,
 - Tridecansäure;
 - c) der Mannich-Katalysator wird zwischen 0,5 Gew.-% bis zu einer Konzentration, die als hochsiedendes Lösungsmittel ausreicht, verwendet. 35
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydroformylierungskatalysator Rhodiumcarbonylphosphinkomplexe eingesetzt werden, die durch eines oder mehrere der folgenden Merkmale gekennzeichnet sind:
 - a) es werden einzeln oder im Gemisch Monophosphin- oder Chelatphosphinliganden ($\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$) eingesetzt, wobei R^1 , R^2 und R^3 gleich oder unterschiedlich sind und aus aliphatischen Resten, bevorzugt mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder aromatischen Resten bestehen, insbesondere 40
 - PPh_3 (Triphenylphosphin)
 - $\text{PPh}_2(\text{Hex})$ (Diphenylhexylphosphin)
 - $\text{P}(\text{Oct})_3$ (Trioctylphosphin)
 - BISBI (6,6'-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2'-biphenyl); 45
 - b) es wird ein molares Verhältnis Phosphin (gerechnet als Äquivalent Phosphor) zu Rhodium von 1 : 1 bis 1000:1 verwendet, bevorzugt 20 : 1 bis 200 : 1 für Monophosphinliganden, 2 : 1 bis 6 : 1 für Chelatphosphinliganden;
 - c) es wird ein Rhodiumcarbonylkomplex eingesetzt, oder es wird eine Rhodiumverbindung, vorzugsweise eine halogenfreie, lösliche Rhodiumverbindung eingesetzt, die dann in situ einen Carbonylkomplex bildet. 50
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man für die Umsetzungsprozesse ein Lösungsmittel verwendet, das einem oder mehreren der folgenden Punkte entspricht:
 - a) es ist inert;
 - b) es ist ein Alkohol mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2-Methylbutanol; 55
 - c) es werden als Lösungsmittel die Aldehyde verwendet, die durch die Umsetzung des jeweiligen Olefins entstehen;
 - d) es werden die synthesespezifischen Hochsieder verwendet, die durch Folgereaktionen des jeweiligen Aldehyds im Prozeß entstehen.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die folgenden Reaktionsbedingungen zur Umsetzung der Olefine zu Aldehyden eingestellt werden: 60
- Temperatur: 30 bis 150°C
- Druck: 0,01 bis 100 bar
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Olefine α -Olefine mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere Propylen, Butene oder Pentene, einsetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsstoff Raffinat II einsetzt. 65
8. Verwendung von Mannich-Katalysatoren im Gemisch mit Rhodium-Hydroformylierungskatalysatoren, insbesondere mit Rhodiumcarbonylphosphinkomplexen, zur Aldehydherstellung aus Olefinen über einen

DE 196 17 178 A1

Hydroformylierungsprozeß und Aldolkondensation.

9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Mannich-Katalysator und/oder der Rhodium-Hydroformylierungskatalysator wie in einem der Verfahrensansprüche definiert ist.

10. Gemisch aus Mannich-Katalysator und Rhodium-Hydroformylierungskatalysator.

5 11. Gemisch nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Mannich-Katalysator und/oder der Rhodium-Hydroformylierungskatalysator so zusammengesetzt ist, wie in einem oder mehreren der Verfahrensansprüche definiert.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65